

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-080096

(43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int.Cl. C07C 69/96
B01J 31/26
C07C 68/04
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-244951

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 10.09.1997

(72)Inventor : SHIKADA TSUTOMU
ONO YOTARO
INOUE NORIO
MIZUGUCHI MASATSUGU

(54) PRODUCTION OF DIMETHYL CARBONATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce dimethyl carbonate in high yield without forming water by a reaction and without deteriorating the activity of a catalyst by reacting dimethyl ether with carbon dioxide in the presence of an alkali metallic salt and methyl iodide.

SOLUTION: A catalytic amount of an alkali metallic salt (e.g. anhydrous potassium carbonate) and methyl iodide which is a reactional accelerator and dimethyl ether are charged into a magnetic stirring type autoclave and the interior of the autoclave is sufficiently replaced with carbon dioxide, which is then pressurized at normal temperature to 50 kg/cm². The autoclave is subsequently hermetically sealed. The temperature is then increased while stirring the interior of the autoclave and reaction is carried out at 100° C for 2 hr. The autoclave is then directly cooled with water and the carbon dioxide gas is decompressed to take out the resultant reactional product. Thereby, the objective dimethyl carbonate is obtained in high yield without forming water by the reaction and without deteriorating the activity of the catalyst.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3372197

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-80096

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁸
C 0 7 C 69/96
B 0 1 J 31/26
C 0 7 C 68/04
// C 0 7 B 61/00

識別記号

3 0 0

F I

C 0 7 C 69/96 Z
B 0 1 J 31/26 Z
C 0 7 C 68/04 A
C 0 7 B 61/00 3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平9-244951
(22) 出願日 平成9年(1997) 9月10日

(71) 出願人 000004123
日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(72) 発明者 鹿田 勉
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(72) 発明者 大野 陽太郎
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(72) 発明者 井上 紀夫
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内
(74) 代理人 弁理士 田中 政浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸ジメチルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 触媒の活性を損なうことなく炭酸ジメチルを製造する方法を提供する。

【解決手段】 上記課題は、アルカリ金属塩およびヨウ化メチルの存在下、ジメチルエーテルと二酸化炭素とを反応させることを特徴とする炭酸ジメチルの製造方法によって解決される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ金属塩およびヨウ化メチルの存在下、ジメチルエーテルと二酸化炭素とを反応させることを特徴とする炭酸ジメチルの製造方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ジメチルエーテルと二酸化炭素から炭酸ジメチルを製造する方法に関するものである。

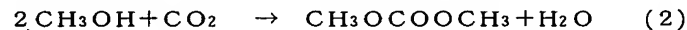
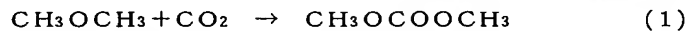
【0002】

【従来の技術】 従来、炭酸ジメチルの製造方法としては、触媒の存在下で、メタノールと二酸化炭素から製造する方法がいくつか知られている。

【0003】 例えば、特公昭 56-40707 号公報には、錫アルコキサイド類または四アルコキシチタンの存在下で、メタノールと二酸化炭素とを反応させて炭酸ジメチルを製造する方法が開示されている。

【0004】 また、特開昭 57-58645 号公報には、メタノールをジアザビシクロアルケン類の存在下に二酸化炭素と接触させ、ついでメチル化剤と反応させる炭酸ジメチルの製造方法が開示されている。

【0005】 さらに、特開昭 58-134053 号公報には、錫、ジルコニウム、チタンのアルコキシ化合物を触媒として、分子ふるいの存在下で、メタノールと二酸化炭素とを反応させる炭酸ジメチルの製造方法が開示されている。



【0011】

【発明の実施の形態】 本発明で使用する触媒は、アルカリ金属塩である。アルカリ金属塩のアルカリ金属の種類としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムがある。また、アルカリ金属塩の塩の種類としては、炭酸塩、リン酸塩、ほう酸塩等の無機酸塩および酢酸塩、シュウ酸塩、蟻酸塩等の有機酸塩がある。これらアルカリ金属塩のうち、金属ではカリウムが、塩では炭酸塩が好ましく、特に炭酸カリウムが、高い炭酸ジメチル収率を与えるので好ましい。

【0012】 上記のアルカリ金属塩触媒は、適当な触媒担体に担持させて使用することもできる。適当な担体としては、例えばアルミナ、シリカゲル、シリカ・アルミナ、チタニア、ゼオライト、活性炭等がある。担体を使用する場合の担体とアルカリ金属塩との比率は、担体 1 重量部に対しアルカリ金属塩成分が 0.1~10.0 重量部が好ましく、より好ましくは 0.5~2 重量部である。

【0013】 本発明では、上記触媒に加えて、ヨウ化メチルが反応促進剤として使用される。

【0014】 反応に使用するアルカリ金属塩触媒の量は、反応条件などによって適宜決定されるが、通常はジ

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特公昭 56-40707 号公報および特開昭 57-58645 号公報に記載の方法では、反応の進行に伴い触媒活性が急激に低下するという問題があった。

【0007】 特開昭 58-134053 号公報に記載の方法では、生成する水を吸着により取り除きながら反応させるが、水を吸着した分子ふるいを頻繁に交換しなければならず、反応を長時間連続して行うことが困難であった。

【0008】 本発明は、上記のような問題点を解決するためになされたもので、メタノールの代わりにジメチルエーテルを原料として使用することにより、触媒の活性を損なうことなく炭酸ジメチルを製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために、本発明による炭酸ジメチルの製造方法においては、アルカリ金属塩およびヨウ化メチルの存在下、ジメチルエーテルと二酸化炭素を反応させることを特徴とする。

【0010】 本発明の炭酸ジメチルの製造方法では、原料としてジメチルエーテルを用いるため、(1)式に示すように反応により水を生成することがないのが特徴である。これは(2)式に示した従来のメタノールを原料とする炭酸ジメチルの製造方法と本質的に異なる点である。

メチルエーテル 1 モルに対してアルカリ金属塩触媒が 1~50 ミリモル、好ましくは 5~30 ミリモルである。

【0015】 また、反応に使用するヨウ化メチルの量は、ジメチルエーテル 1 モルに対して 0.01~0.3 モルが好ましく、より好ましくは 0.05~0.2 モルである。アルカリ金属塩とヨウ化メチルの比率は、アルカリ金属塩 1 モルに対しヨウ化メチル 1~50 モル程度、好ましくは 2~10 モル程度が適当である。

【0016】 ジメチルエーテルと二酸化炭素との供給モル比は、ジメチルエーテル 1 モルに対し二酸化炭素 0.1~20 モル程度、好ましくは 0.5~10 モル程度が適当である。

【0017】 反応条件としては、反応温度は 50~150℃、好ましくは 60~120℃であり、また反応圧力は 20~200 kg/cm²-G、好ましくは 30~150 kg/cm²-G である。使用する二酸化炭素は、必ずしも高純度である必要はなく、少量の一酸化炭素、窒素、水素等のガスを含むものでよい。必要により、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを存在させることができる。反応時間は 0.1~10 時間であり、好ましくは 0.5~5 時間である。

【0018】 本発明の方法では原料の仕込、流通方法に

ついて特に制限はなく、すべてを一括して仕込んでよく、また二酸化炭素のみを流通させてもよく、さらにすべての原料を連続的に流通させてもよい。

【0019】反応は通常液相で行われるが、気相で行うこともできる。

【0020】

【実施例】

実施例 1

内容積 300 ml のハステロイ C 製電磁攪拌式オートクレープに、ジメチルエーテル 1 モル (46 g)、ヨウ化メチル 0.1 モル (14.2 g)、無水炭酸カリウム 20 ミリモル (2.76 g) を充填し、内部を炭酸ガスで十分置換した。次いで、常温で 50 kg/cm² まで炭

酸ガスを加圧し、オートクレープを密封した。

【0021】オートクレープ内を攪拌しながら昇温し、100℃で2時間反応させた。反応終了後、オートクレープを直ちに水で冷却し、炭酸ガスの圧抜きをした反応生成物を取り出してガスクロマトグラフにより分析した。結果を表 1 に示す。

【0022】実施例 2～5

実施例 1 の方法において、触媒の種類、反応温度および CO₂ 圧力を変えて反応を実施した。結果を表 1 に示す。

【0023】

【表 1】

		実 施 例					
反 応 条 件	触 媒 化 合 物 種	1	2	3	4	5	6
		K ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃	K ₃ PO ₄	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
	触 媒 使 用 量 (mmol)	20	20	20	20	20	20
	ヨウ化メチル(mol)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ジメチルエーテル(mol)	1	1	1	1	1	1
	温 度 (°C)	100	100	100	80	100	100
	CO ₂ 圧力 (kg/cm ² -G)	50	50	50	50	30	30
	反 応 時 間 (h)	2	2	2	2	2	5
	炭酸ジメチル収率 (%)	14.7	12.8	10.9	14.1	12.6	17.2

【0024】比較例 1

実施例 1 の方法において、ジメチルエーテル 1 モルの代わりにメタノール 2 モルを用い反応を実施した。結果を

表 2 に示す。

【0025】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2
反 応 条 件	触 媒 化 合 物 種	K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
		K ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
	触 媒 使 用 量 (mmol)	20	20
	ヨウ化メチル(mol)	0.1	0.1
	メタノール(mol)	2	2
	温 度 (°C)	100	100
	CO ₂ 圧力 (kg/cm ² -G)	50	50
	反 応 時 間 (h)	2	5
	炭酸ジメチル収率 (%)	6.4	6.5

【0026】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、アルカリ金属塩触媒およびヨウ化メチルの存在下、ジメ

チルエーテルと炭酸ガスから高収率で炭酸ジメチルを得ることができるなど顕著な効果を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 水口 雅嗣

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 2 号 日
本鋼管株式会社内